

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08108695 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 04 . 96**

(51) Int. Cl.

B44C 1/165
B32B 33/00

(21) Application number: **06270212**

(22) Date of filing: **11 . 10 . 94**

(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**

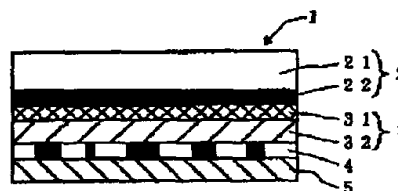
(72) Inventor: **SUGA KAZUHIRO**
MATANO TAKASHI

(54) **TRANSFER SHEET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a hard coat layer wherein its orienting properties coexist with surface hardness such as an abrasion resistance, a scratch resistance, etc.

CONSTITUTION: An ionizing radiation-curable resin protection layer 3, which is a transfer layer on a releasable base sheet 2, is formed of a laminate comprising a first ionizing radiation-curable resin layer 31 which contains a monomer having two or more acryloyl groups, or methacryloyl groups, in one molecule and which forms a surface layer at the time of transfer, and a second ionizing radiation-curable resin layer 32 which contains a prepolymer having two or more acryloyl groups, or methacryloyl groups, in one molecule. A non-crosslinkable thermoplastic resin is contained in at least one layer of the first and the second ionizing radiation-curable resin layers.



COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 0 8 6 9 5

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl.[°]

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 4 C 1/165

D 7361-3 K

B 3 2 B 33/00

9349-4 F

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-270212

(22) 出願日 平成6年(1994)10月11日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 須賀 和宏

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大

日本印刷株式会社内

(72) 発明者 俣野 剛史

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大

日本印刷株式会社内

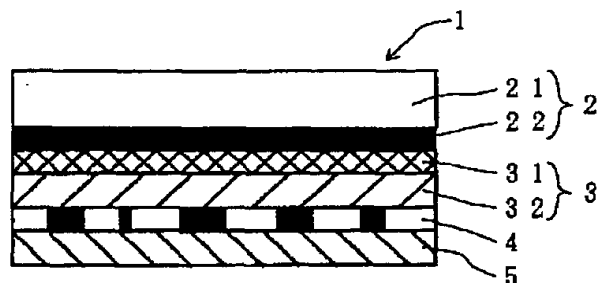
(74) 代理人 弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 転写シート

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性やスクラッチ性等の表面硬度と延伸性を両立させたハードコート層を与える。

【構成】 離型性基体シート (2) 上の転写層である電離放射線硬化型樹脂保護層 (3) を、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを含有し転写時に表面層となる第1電離放射線硬化型樹脂層 (3 1) と、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するプレポリマーを含有する第2電離放射線硬化型樹脂層 (3 2) との積層体から構成し、第1電離放射線硬化型樹脂層と第2電離放射線硬化型樹脂層の少なくとも1層に非架橋型熱可塑性樹脂を含有させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、離型性基体シート上に転写層として電離放射線硬化型樹脂保護層を有する転写シートに於いて、該電離放射線硬化型樹脂保護層が、1 分子中に 2 個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを含有し転写時に最表面層となる第 1 電離放射線硬化型樹脂層と、その裏面に積層された 1 分子中に 2 個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するプレポリマーを含有する第 2 電離放射線硬化型樹脂層との積層体からなることを特徴とする転写シート。

【請求項 2】 第 1 電離放射線硬化型樹脂層と第 2 電離放射線硬化型樹脂層の少なくとも 1 層に非架橋型熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家電機器および家具・建築用内装材、自動車等車体内装材等の表面保護や表面化粧を目的に使用されるハードコート（硬質塗膜）転写シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、その他の合成樹脂は成形性が良いこと、安価であること、軽量であること、透明性に優れること等の利点を有し、各種工業材料、建築材料、装饰材料、光学材料、弱電材料、化粧品容器材料、家庭材料、自動車等車体内装材料等の成形品として広く利用されている。

【0003】このような樹脂成形品は上記の如き種々の利点を有するものの、ガラス、金属に比較するとその表面硬度が低いため、表面に傷が付き易く、また、透明性も低下したり、汚染性が高くなる等の問題を有している。そこで、以上のような各種樹脂成形品等の表面に高硬度、耐摩耗性、耐汚染性等に優れた表面保護層を付与する方法としては、特公昭 61-3272 号公報、実公平 1-1114 号公報、実公平 1-1115 号公報等で開示される様な電離放射線硬化型塗料を塗布硬化させる方法、あるいは電離放射線硬化型塗料からなるハードコート層を転写シートから転写する方法が知られている。

【0004】上記ハードコート転写シートは、基材シートの表面に離型層を介してハードコート層を積層し、更に、必要に応じて絵柄層及び感熱接着剤層を積層したものである。これらを樹脂成形品の表面に重ね、常法により加熱ローラで加圧してハードコート層を転写させるか、あるいは型内に転写シートを配置し、その型内に樹脂を注入成形するインモールド成形法によってハードコート層を射出成形同時転写させている。上記ハードコート層を形成する材料は、電離放射線硬化型モノマー、或いは電離放射線硬化型プレポリマー、の単体又は混合体に必要に応じて電離放射線非硬化型ポリマー、無機フィ

ラーや滑剤を添加している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ハードコート層の主成分が電離放射線硬化型モノマー、及び／又は電離放射線硬化型プレポリマーより成る場合、モノマー成分のみだと架橋密度が高く、耐擦傷性、耐摩耗性が良い。しかしながら、インモールド成形同時加飾法により樹脂成形品表面にハードコート層を転写する際、樹脂成形同時転写品が 3 次元形状の場合、特に成形品のコーナー部は転写フィルムが伸ばされる。ハードコート層は高密度架橋のため延伸性、成形性に欠け、フィルムの伸びに追従できず、ハードコート層にクラックが発生し、成形品表面が白化したり、表面硬度が低下したりする。延伸性を上げるためにはハードコート層厚を薄くすることが考えられるが、この場合、耐摩耗性や耐擦傷性が劣るという問題がある。また、電離放射線硬化型プレポリマー成分のみであると架橋密度は前記手法より低下するため延伸性、成形性は向上するが、スクラッチ性や耐摩耗性が低下するという問題がある。また、特公昭 61-3272 号公報の様に電離放射線硬化型モノマーと電離放射線硬化型プレポリマーとの混合体になると、モノマーの性質とプレポリマーの性質が平均化されて耐摩耗性、延伸性とも或る程度の水準のハードコート転写層を得ることができる。しかしながら、この場合、耐摩耗性自体はモノマー単体より劣り、又、延伸性自体もプレポリマー単体より劣る。従って、耐摩耗性、延伸性とも最大限に引き出すことはできなかった。

【0006】そこで本発明は、硬質塗膜の硬化が短時間で行えて、転写シート製造工程中および該転写シートの使用中において、延伸性、可撓性に優れ、かつ転写後の表面の耐擦傷性に優れた転写シートを提供することにある。

【0007】さらに、本発明において、転写層の電離放射線硬化型樹脂層は、未硬化状態では常温で非粘着性であり、転写シート製造時において架橋や硬化などの工程を経ないで直接連続的に絵柄層、接着剤層等の上層を塗布できることや、転写シートの使用時に電離線照射を行う場合には、転写前でも転写後でも行うことが可能となる転写シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために、本発明の転写シートでは、少なくとも、離型性基体シート上に転写層として電離放射線硬化型樹脂保護層を有する転写シートに於いて、該電離放射線硬化型樹脂保護層を、1 分子中に 2 個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを含有し転写時に最表面層となる第 1 電離放射線硬化型樹脂層と、その裏面に積層された 1 分子中に 2 個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するプレポリマーを含有する第 2 電離放射線硬化型樹脂層との積層体から構

成する。また、上記転写シートにおいて、第1電離放射線硬化型樹脂層と第2電離放射線硬化型樹脂層の少なくとも1層に非架橋型熱可塑性樹脂を含有する構成とするものでもある。

【0009】基体シートの材料は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体などのポリエステル樹脂フィルムや、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、シリコン樹脂などの離型性樹脂を塗布した塗工紙などが使用され、厚さは10~200 μ m程度のもので使用できる。また、必要に応じて、前記樹脂フィルム上に、さらに、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィンなどを用いて離型層を形成してもよい。

【0010】さらに、転写後の保護層表面に所望の艶消しや凹凸模様を付与したい場合は、該基体シート、または、離型層の表面に所望の凹凸と同形状逆凹凸の凹凸模様を形成してもよい。かかる凹凸模様としては、艶消し(マット)、ヘアライン、木目導管、万線状溝などがあ

る。

【0011】第1電離放射線硬化型樹脂層の構成成分であるモノマーとしては、電離放射線で架橋し得るモノマーであり、一分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する分子量100~1000、より好ましくは250~800のものである。具体的には、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート〔「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレート又はアクリレートを表す。以下同様。〕、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が使用できる。

【0012】第2電離放射線硬化型樹脂層の構成成分であるプレポリマーとしては、電離放射線で架橋し得るプレポリマーであり、一分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する分子量200~10000、より好ましくは1000~5000のものである。具体的には、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等が使用できる。これらのなかで、転写時の伸びと転写後の表面の耐擦傷性の両性質を併せ持つウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。また、硬化後の塗膜の延伸性、可撓性、乾燥時の非粘着性を損なわない範囲で上記モノマーを少量添加することも可能である。特

に延伸性よりも耐擦傷性の方を重視する場合はこの様にする。延伸性の方を重視する場合にはモノマーは第2電離放射線硬化型樹脂層に添加しない方がよい。

【0013】第1及び第2の電離放射線硬化型樹脂層の各構成成分である非架橋型熱可塑性樹脂は該樹脂層を溶液として塗工し、溶剤を乾燥させた後、塗膜表面を確実に非粘着固体化させることにより、その上に他の層を塗工、印刷して、巻取ることを可能ならしめるものである。但し、第1又は第2電離放射線硬化型樹脂層自体でも乾燥後の非粘着性が十分であったり、或いは後述する様な、流動粘着性の塗膜同士を積層する方法を用いるときは、非架橋型熱可塑性樹脂は省略して良い。このような非架橋型熱可塑性樹脂としては、例えば、エチルセルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、エチルヒドロキシセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン等のスチレン樹脂又はスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ビニルトルエン樹脂、ポリアミド樹脂等の天然または合成樹脂等が使用できる。これらの中でも、塗布、溶剤乾燥後の塗膜の非粘着化(指触乾燥性)、塗膜の可撓性、延伸性の点からは、平均分子量50000~600000、ガラス転移温度50~130 $^{\circ}$ Cの熱可塑性アクリル樹脂が好ましい。平均分子量、及びガラス転移温度が、この数値範囲より小さいと乾燥塗膜の非粘着性が不十分であり、この数値範囲より大きいと塗膜の可撓性、延伸性が不十分である。

【0014】本発明の該電離放射線硬化型樹脂層中の非架橋型熱可塑性樹脂の含有量としては、モノマー100重量部に対して、非架橋型熱可塑性樹脂10~1000重量部が好ましい。ここで、非架橋型熱可塑性樹脂が1000重量部以上であれば、電離放射線硬化型樹脂保護層の電離放射線による架橋密度が極度に粗になり、硬化後、保護層自体の強度が不十分で耐擦傷性が低下する。また、非架橋型熱可塑性樹脂が10重量部以下であれば、電離放射線硬化型樹脂保護層の電離放射線による架橋密度が密となるため、保護層自体の延伸性が減少し、転写時に変形、破損、亀裂等が生じ易くなる。また、溶剤乾燥後、未硬化状態での塗膜の非粘着性が不十分となり、ブロッキングを起こし易くなる。また、プレポリマー100重量部に対しては、非架橋型熱可塑性樹脂10~1000重量部が好ましい。ここで、非架橋型熱可塑性樹脂が1000重量部以上であれば、電離放射線硬化型樹脂保護層の電離放射線による架橋密度が極度に粗になり、硬化後の保護層自体の強度が不十分で耐擦傷性が低下する。また、非架橋型熱可塑性樹脂が10重量部以

下であれば、電離放射線硬化型樹脂保護層の電離放射線による架橋密度が密となり、保護層自体の延伸性が減少し、転写時に変形、破損、亀裂等が生じ易くなる。また、溶剤乾燥後、未硬化状態での塗膜の非粘着性が不十分となる。

【0015】また、電離放射線硬化型樹脂保護層中には、紫外線にて硬化させる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、チオキサントン類などを混合して用いることができる。また、必要に応じて、蠟、ポリエチレンワックス類、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、ポリカーボネートビーズなどの樹脂ビーズのような充填剤、有機溶剤等の揮発性希釈溶剤、および、染料、顔料などの着色剤を添加してもよい。特に、無機充填剤を添加する場合は、充填剤表面をアルコキシシランで表面処理することが好ましい。

【0016】該電離放射線硬化型樹脂組成物を塗工するには、公知の各種方法、例えば、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、ロールコート、リバースロールコート、ナイフコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、ディップコート、ホイラーコート、スピンナーコート、スプレーコート、シルクスクリーン、かけ流しコート、刷毛塗り等が適用される。溶剤無添加でも塗工できるが、塗工適性を出す為、通常は有機溶剤で希釈する。その他、モノマー、或いはプレポリマーが溶剤乾燥後も、塗膜に流動性や粘着性を有する場合は、第1、第2の離型性基体シートを別別に用意し、第1の離型性基体シート上に、順に接着剤層、絵柄層、第2電離放射線硬化型樹脂層を形成し、一方第2離型性基体シート上に第1電離放射線硬化型樹脂層を塗工し、両基体シートを塗工面を内側にして、貼り合わせた状態で電離放射線を照射し、塗膜を硬化せしめ、しかる後に第1の離型性基体シートのみを剥離することにより、塗工する。

【0017】第1電離放射線硬化型樹脂層の塗布、溶剤除去後の膜厚としては、0.1~5.0 μ m、好ましくは、0.3~2.0 μ mが用いられる。0.1 μ m以下では硬化状態での表面硬度性に劣り耐擦傷性、耐摩耗性が不十分である。5.0 μ m以上では可撓性、延伸性に劣り、成形性が不十分である。第2電離放射線硬化型樹脂層の塗布、溶剤除去後の膜厚としては、0.3~6.0 μ m、好ましくは、1.0~4.0 μ mが用いられる。0.3 μ m以下では弾性に欠け第1電離放射線硬化型樹脂層にかかる応力を十分に分散、吸収できず、転写時、成形時に転写層に亀裂（クラック）が発生し易くなる。また、上下に接する層の熱応力を吸収できず、サーマルショック試験でクラックが発生したり、層間剥離が発生し易い。また、6.0 μ m以上では可撓性、成形性に劣る。

【0018】電離放射線は、電磁波または荷電粒子線のうち分子を重合、架橋し得るエネルギー量子を有するものを意味し、通常は紫外線や電子線が用いられる。紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプなどの主に波長2000~4000Åの紫外線をスペクトルに含む光源が使用できる。電子線源としては、コッククロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、100~1000keV、好ましくは、100~300keVのエネルギーをもつ電子を照射するものを使用できる。電離放射線の照射時期は、被転写体への転写前である転写シート製造時などに照射しても、転写後に照射してもよい。

【0019】本発明の構成において、転写層即ち、転写時に離型性基体シートから被転写体へ移行する層は、最低限保護層である。しかし通常はこれに加えて、絵柄層、接着剤層等を積層することができる。絵柄層の例としては、インキ（或いは塗料）を印刷や塗装によって形成するインキ或いは塗料としては、ベヒクルに必要に応じて、顔料、染料などの着色剤、体質顔料、溶剤などを適宜混合して印刷形成したり、或いは、アルミニウム、クロム等の金属薄膜を真空蒸着等により全面又はパターン状に形成したものをを用いることができる。ベヒクルとしては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電離放射線硬化型樹脂などの中から用途、必要な物性、印刷適正などに応じて適宜選択する。

【0020】たとえば、絵柄層中に、本発明の該電離放射線硬化型樹脂保護層中に含有する平均分子量5000~60000、ガラス転移温度50~130℃であるアルリル樹脂の中から1種または2種以上を、20重量%以上含有することによって、該電離放射線硬化型樹脂保護層との密着性、転写時の伸度、転写後の転写層強度を向上することができる。絵柄としては、木目柄、石目柄、文字、図形、全面ベタ層、或いはこれらの組合せ等任意である。また単に表面保護層の付与のみが目的の場合は、絵柄層を省略できる。

【0021】本発明の構成において、接着剤を該電離放射線硬化型樹脂保護層の上、または、前記絵柄層の上に設けることができ、転写層を被転写体に転移、接着させるための層として、感熱接着剤、粘着剤、溶剤活性型接着剤、電離放射線硬化性接着剤などの中から用途に応じて選定できる。なお、絵柄層、剥離層など接着剤層以外の転写層自身が十分な接着性を有する時、或いは被転写体側に接着剤層を設ける時は接着剤層を省略することもできる。

【0022】感熱接着剤は加熱によって接着性が発現するものであり、通常、熱可塑性樹脂、アイオノマーなどが用いられる。樹脂としては、例えば、硝酸セルロー

ス、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン樹脂またはスチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのアクリル樹脂またはメタクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニル重合体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂などのロジンエステル樹脂、ポリイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴムなどの天然、または、合成ゴム類、および、各種アイオノマーなどが使用される。

【0023】粘着剤としては、従来公知の粘着テープやシール類に使用されている粘着剤がいずれも使用でき、例えば、ポリイソプレンゴム、ポリイソブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴムなどのゴム系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂などの一種または2種以上の混合物を主成分とした任意の樹脂系に、適当な粘着付与剤、クマロン-インデン系樹脂などを適量添加したものであり、さらに、必要に応じて、軟化剤、充填剤、老化防止剤、架橋剤などを添加する。

【0024】被転写体としては、樹脂、金属、硝子、セラミクス等各種のものが対象となり得る。被転写体の形態としては、板、シート、3次元成形品等である。

【0025】転写法として、特に本発明の転写シートの特徴が十分生かし得るのは以下の方法である。

【0026】①特公平2-42080号公報、特公平4-19924号公報等に掲示されるような射出成形同時転写法。

これは先ず雌型、雄型の間に転写シートを、転写層が射出孔を有する雄型側を向くように挿入する。必要に応じて、雌型の表面に転写シートを予備成形した後、両型を閉じ、射出孔から両型間のキャビティ(成形窩洞)内に溶融樹脂を射出し、射出樹脂を冷却固化させた後、両型を開き、成形品とこれに密着した転写シートとを型から取出し、離型性基体シートのみを剥離して転写層のみ成形側に残すというものである。

【0027】②特開平4-288214号公報、特開平5-57786号公報等に掲示されるような真空成形同時転写法。

これは、被転写体の上方に転写シートを、転写層が被転写体側に向くよう載置する。そして、被転写体側から真空吸引して転写シートを被転写体表面に被覆することを助ける。接着剤として、感熱型のものを用いる場合は、被転写体表面に転写シートを被覆する前、被覆すると同時、又は被覆した後、転写シートをヒーターで加熱し接着剤を発現させる。

【0028】③ラッピング同時転写法。

これは、ラッピング加工法、即ち特公昭59-5190

10

0号公報、特公昭61-5895号公報、特公平3-2666号公報等に掲示されるように、柱状体にシートを貼り合わせるに際して、柱状体の各側面に押圧ローラーを用いて、シートを順次貼り合わせていく(例えば、四角柱への貼着の場合には、シートを順次、上側面、左右両側面、下側と貼着して最終的に4側面に貼り合わせる)方法を用いる。転写シートの接着剤層側を被転写体に向けて、ラッピング加工により、順次、各側面に転写シートを貼り合わせ、接着剤層を加熱等により接着させ、しかるのちに基体シートのみを剥離する。

【0029】以上のように、転写時に転写シートに伸び、変形が加わる立体形状への成形転写方法で、硬質塗膜を転写する場合に、本発明の転写シートは有効である。ただし、ホットスタンプ等、転写シートに伸び、変形の加わらない転写法に関してもよい。

【0030】

【作用】上記本発明請求項1の転写シートは、転写層としての電離放射線硬化型樹脂保護層が転写後最表面となる1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを含有する第1電離放射線硬化型樹脂層と、その裏面に積層される1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するプレポリマーを含有する第2電離放射線硬化型樹脂層との積層体からなるものである。また、本発明請求項2の転写シートは、該第1電離放射線硬化型樹脂層と該第2電離放射線硬化型樹脂層の少なくとも1層に非架橋型熱可塑性樹脂を含有する電離放射線硬化型樹脂組成物から形成されたものであり、転写前または転写後に電離放射線照射により架橋硬化するものである。電離放射線硬化型樹脂保護層を2層の積層体とし、転写後に表面層となる第1電離放射線硬化型樹脂層として下層に比べて架橋密度を高く、膜厚を薄く形成し、転写後に前記第1電離放射線硬化型樹脂層の下層となる第2電離放射線硬化型樹脂層として表面層と比べて架橋密度を低く、膜厚を厚く形成して積層体とすることにより、表面は硬く、高架橋密度の架橋モノマー自体の持つ耐擦傷性がそのまま発現される。しかも下層が硬化架橋後も延伸性、可撓性を有するため表面からの応力が分散、緩和され、即ち耐スクラッチ性を有することが可能となる。

30

40

【0031】また、本発明請求項2の転写シートでは、電離放射線硬化型樹脂組成物を塗布後、未硬化状態で常温で非粘着性の表面を有する電離放射線硬化型樹脂保護層を形成することができる。したがって、電離放射線の照射時期は、転写シートを被転写体に転写する前でも、転写の後でもよい。とくに、転写後の照射の場合、転写シート製造時には電離放射線を照射しない延伸性、可撓性の特に優れた状態で転写される為、射出成形同時転写等のように凹凸表面形状に沿って転写される場合でも転写層に亀裂を生じることなく転写を行うのに適している。

【0032】

【実施例】次に本発明における転写シートの実施例について具体的に説明する。

【0033】（実施例1）図1の例示するような転写シートを得るべく、基体フィルム21として、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製T-60#50）の表面にメラミン樹脂系インキ（大日精化*

電離放射線硬化型樹脂組成物（A）

アクリレートモノマー

（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）

20重量部

非架橋型熱可塑性樹脂

（ポリメタクリル酸メチル）

40重量部

（三菱レーヨン（株）製 ダイヤナールBR-80，
平均分子量95000，ガラス転移温度105℃）

無機充填剤

（シリカ）

20重量部

（γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理）

滑剤

（ポリエチレンワックス）

5重量部

溶剤

（メチルエチルケトン：トルエン＝1：1）

60重量部

次に以下の電離放射線硬化型樹脂組成物（B）を該第1電離放射線硬化型樹脂層の上にグラビア印刷法により塗布し、60℃、1分間の乾燥で溶剤を揮発、除去し、塗※

*工業（株）製）を0.3g/m²塗布し、170℃、20秒間で焼付けして離型層22とし、離型性基体シート2を作製した。次に以下の電離放射線硬化型樹脂組成物（A）を該離型性基体シート上の全面にグラビア印刷法により塗布し、60℃、1分間の乾燥で溶剤を揮発、除去し、塗布量1g/m²の非粘着固体の第1電離放射線硬化型樹脂層31（未硬化状態）を得た。

※布量2g/m²の第2電離放射線硬化型樹脂層32を得て、これらより電離放射線硬化型樹脂保護層3を得た。

電離放射線硬化型樹脂組成物（B）

アクリレートプレポリマー

（ジペンタエリスリトールヘキサウレタンアクリレート）

10重量部

非架橋型熱可塑性樹脂

（ポリメタクリル酸メチル）

20重量部

（三菱レーヨン（株）製 ダイヤナールBR-80，
平均分子量95000，ガラス転移温度105℃）

無機充填剤

（シリカ）

20重量部

（γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理）

溶剤

（メチルエチルケトン：トルエン＝1：1）

60重量部

次に絵柄層用インキとして、導電性インキ（触媒化成工業（株）製 エルコム）をグラビア印刷法により、該第2電離放射線硬化型樹脂層の上に塗布し、乾燥して溶剤を揮発除去し、塗布量1g/m²の絵柄層4を得た。さらに、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系接着剤（大日精化工業（株）製）を塗布し乾燥して、塗布量1g/m²の接着剤層5を得た。次に接着剤層側から、電子線175keV、8Mradの条件で照射して、第1及び第2の電離放射線硬化型樹脂層を硬化させて転写シート1を得た。この転写シートを用いて、被転写体としてアクリル樹脂板（三菱レーヨン（株）製アクリライト）の表面に転写シートの接着剤層を向かい合わせて密着させ、表面温度200℃のシリコンゴムローラーにより圧力10kg/cm²、搬送速度2m/minで加圧加熱後、

転写シートの離型性基体シートを引き剥がし、アクリル樹脂板に最表面を第1電離放射線硬化樹脂層とする第1及び第2の電離放射線硬化型樹脂層を転写した。

【0034】（比較例1）基体フィルムとして、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製T-60#50）の表面にメラミン樹脂系インキ（大日精化工業（株）製）を0.3g/m²塗布し、170℃、20秒間で焼付けして離型層とし、離型性基体シートを作製した。次に以下の電離放射線硬化型樹脂組成物（C）を該離型性基体シート上の全面にグラビア印刷法により塗布し、60℃、1分間の乾燥で溶剤を揮発、除去し、塗布量3g/m²の電離放射線硬化型樹脂層を得た。

電離放射線硬化型樹脂組成物 (C)

アクリレートモノマー

(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

20重量部

アクリレートプレポリマー

(ジペンタエリスリトールヘキサウレタンアクリレート)

10重量部

非架橋型熱可塑性樹脂

(ポリメタクリル酸メチル)

60重量部

(三菱レーヨン(株)製 ダイナールBR-80,

平均分子量95000, ガラス転移温度105℃)

無機充填剤

(シリカ)

40重量部

(γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理)

滑剤

(ポリエチレンワックス)

5重量部

溶剤

(メチルエチルケトン:トルエン=1:1)

120重量部

次に、絵柄層、接着剤層を実施例1と同様に形成して転写シートを得た。さらに、実施例1と同様に5mm厚の

アクリル樹脂板に転写を行った。

【0035】(測定・評価方法)以下に測定・評価方法を記載する。但し、屈曲性、延伸性は転写シートの状態で測定し、その他はアクリル樹脂板に転写した状態で測定した。

【0036】(鉛筆硬度) JIS K5400に準拠して測定を行った。

【0037】(爪スクラッチ性)人指し指の爪でサッと引っかく。

【0038】(摩耗性) RCA摩耗にて荷重2.75Nをかけ、被転写体が露出するまでの回数。

【0039】(スチールウール性)被転写体に転写された表面を、スチールウール#0000を用いて手で軽く擦り、表面に傷など外観変化が生じるまでの回数を測定した。

【0040】(屈曲性) 屈曲試験機にて可撓性を評価した。転写シートを180°曲げるときクラックが発生しない半径R [mm]の最小値。

【0041】(延伸性) 引張試験機にて、10mm/分の速度で引張り、転写シートの電離放射線硬化型樹脂保護層にクラックが発生するまでの伸び率 [%] を測定した。

【0042】

【表1】

表1 評価結果

	鉛筆 硬度	爪スクラッチ性	摩耗性	スチール ウール性	屈曲性 [mm]	延伸性 [%]
実施例1	3H	10回中10回傷なし	300回	10回	0.5	40
比較例1	2H	10回中3回傷あり	100回	5回	2	15

【0043】

【発明の効果】本発明請求項1の転写シートは、十分な耐擦傷性、耐摩耗性と十分な可撓性、延伸性という従来両立しなかった保護層の物性を共に両立させることが出来る。本発明請求項2の転写シートは、以上に加えて、保護層の乾燥時の非粘着性が良好であり、通常の印刷、塗工法で量産可能であり、また、保護層の可撓性、延伸線も、より良好な為、特に射出成形同時転写等の凹凸基材への転写に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の転写シートの一実施例を示す縦断面

図。

【符号の説明】

1 転写シート

2 基体シート

21 基体フィルム

22 離型層

3 電離放射線硬化型樹脂保護層

31 第1電離放射線硬化型樹脂層

32 第2電離放射線硬化型樹脂層

4 絵柄層

5 接着剤層

【図1】

